

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 09-249975  
(43)Date of publication of application : 22.09.1997

(51)Int.Cl. C23C 16/44  
H01L 21/304  
// C09K 13/08  
H01L 21/205

(21)Application number : 08-059652 (71)Applicant : CENTRAL GLASS CO LTD  
(22)Date of filing : 15.03.1996 (72)Inventor : MORI ISAMU  
TAMURA TETSUYA

## (54) GAS CLEANING METHOD OF TUNGSTEN OR TUNGSTEN COMPOUND FILM FORMING DEVICE

### (57)Abstract:

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To completely remove unnecessary deposited material in a reaction chamber by cleaning the chamber with a mixture gas of fluorine and oxygen and bringing the secondary by-product depositing in an evacuating system into contact with fluorine-based interhalogen gas to react.

**SOLUTION:** In the production device of a W compd., W or W compd. depositing in the reaction chamber is subjected to plasma cleaning with a mixture gas of C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> and O<sub>2</sub>, or CF<sub>4</sub> and O<sub>2</sub>, or SF<sub>6</sub> and O<sub>2</sub>. At the same time, or after that, a W oxide depositing in the evacuating system is brought into contact with F<sub>2</sub> or fluorine-base interhalogen gas to react. Thereby, a deposit in a blue rough film state in the reaction chamber or yellow powder can be completely removed by cleaning. As for fluorine-base interhalogen gas, CIF, CIF<sub>3</sub>, CIF<sub>5</sub>, BrF, BrF<sub>3</sub>, BrF<sub>5</sub>, IF<sub>3</sub>, IF<sub>5</sub>, or IF<sub>7</sub> can be used.

### LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 22.07.1997

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3007032

[Date of registration] 26.11.1999

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.

2. \*\*\*\* shows the word which can not be translated.

3. In the drawings, any words are not translated.

---

## CLAIMS

---

[Claim(s)]

[Claim 1] The gas cleaning approach characterized by carrying out catalytic reaction of the tungstic-acid ghost, F2, or fluorine system INTAHAROGEN gas deposited in the exhaust air system while carrying out plasma cleaning of the tungsten or tungsten compound deposited on the interior of a reactor by the mixed gas of C2F6, O2 and CF4, and O2, SF6 and O2.

[Claim 2] The gas cleaning approach characterized by carrying out catalytic reaction of the tungstic-acid ghost, F2, or fluorine system INTAHAROGEN gas deposited in the exhaust air system after carrying out plasma cleaning of the tungsten or tungsten compound deposited on the interior of a reactor by the mixed gas of C2F6, O2 and CF4, and O2, SF6 and O2.

---

[Translation done.]

\* NOTICES \*

JPO and NCIP are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.\*\*\*\* shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

## DETAILED DESCRIPTION

### [Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] this invention -- WF6, H2, SiH4, and SiH2Cl2 In silane system gas and the equipment which forms W compounds, such as W, and WSi, WC, using CH4 grade etc. -- When plasma gas KURINIGU of these matter deposited on the interior of a reactor is carried out by C2F6, O2 and CF4, O2 and SF6, and O2 mixed gas, coincidence or after that The oxide of W secondarily generated by this cleaning actuation, or Si F2 or CIF, It is related with the approach of cleaning completely the unnecessary deposit deposited on this equipment by cleaning using the fluorine system INTAHAROGEN gas of CIF3, CIF5, BrF3, BrF5, BrF7, IF3, IF5, and IF7 grade.

[0002]

[Description of the Prior Art] W and its compound are extensively used as wiring materials, such as a superhard ingredient and a semi-conductor, etc. When making the film of these W system, a whisker, and fine particles deposit, it is carried out by the CVD method and the sputtering method for having used WF6. However, when it compounds by these approaches, unnecessary W system compound accumulates on the jig holding a reactor wall or a substrate etc. Since it will become generating of particle, and the cause of an anomalous reaction if the alimentation of these unnecessary matter increases, these must be removed at any time. plasma KURINIGU which is activated in the plasma and cleans C2F6, CF4, SF6 grade, and O2 mixed gas in order to remove these unnecessary deposits -- law is performed extensively. In this approach, O2 is mixed for controlling that the matter of the shape of a solid-state of C and S system generates secondarily, when C2F6, and CF4 and SF6 are made to dissociate in the plasma.

[0003] However, although not known until now, when prolonged cleaning was continued by this plasma cleaning method, the problem that the undesired substance of the shape of a yellowish-white color powder object or blue rough film generated in 2nd [ further ] order was in piping of an exhaust air system, the dry pump, and the duct. Therefore, even if it carries out plasma cleaning of the interior of a reactor, in order to remove the secondary by-product of an exhaust air system, the manufacture process was once stopped, and piping needed to be disassembled and it needed to wash.

[0004] As mentioned above, a method of removing these undesired substances that are 2nd order-by-products in equipment equipped with the device which carries out plasma cleaning of the interior of a reactor by the fluoride of C2F6, CF4, and SF6 grade and the mixed stock of oxygen was desired. Moreover, since a deposition part is the reactor exterior, it cannot use the plasma. Therefore, it is necessary to clean by plasma loess.

[0005]

[The concrete means for solving a technical problem] The yellowish-white color powder object and the quality of a blue rough filmy material which are deposited on an exhaust air system wholeheartedly this invention persons as a result of examination The mixture containing the oxidation tungsten etc. fluoride which consists of a tungstic oxide or non-chemistry quantitative presentation which consists of WO3 or its one hydrate, W2O5, or nonstoichiometric composition, The undesired substance which came out and deposited a certain thing in the header and the reactor is cleaned by the fluoride of C2F6, CF4, and SF6 grade, and the mixed gas of oxygen. The approach of cleaning the unnecessary secondary by-product deposited on an exhaust air system by the fluorine system INTAHAROGEN gas of F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF7 grade is found out.

[0006] That is, this invention will offer the gas cleaning approach characterized by carrying out catalytic reaction of coincidence or the tungstic-acid ghost deposited in the exhaust air system after that, F2, or the fluorine system INTAHAROGEN gas, if plasma cleaning of the tungsten or tungsten compound deposited on the interior of a reactor is carried out by the mixed gas of C2F6, O2 and CF4, and O2, SF6 and O2.

[0007] In this invention the usage of the fluorine system INTAHAROGEN gas of F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF5, and IF7 grade \*\* After carrying out plasma cleaning of the interior of a reactor by the mixed gas of the approach of circulating an exhaust air system, \*\*C2F6, and CF4, SF6 and O2, carrying out plasma cleaning of the interior of a reactor by the mixed gas of C2F6, and CF4, SF6 and O2, any of approach \*\* to circulate may be chosen.

[0008] Furthermore, when processing conditions change with types of gas of C2F6, and CF4 and SF6 and it uses C2F6 as (a). plasma cleaning gas in the approach of \*\* C2F6, F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF5, a combustion reaction with the fluorine system INTAHAROGEN gas of IF7 grade, Namely, by holding the partial pressure of C2F6 gas exhausted from the dry pump to 200 or less Torrs in consideration of the risk of explosion, when C2F6 are 200 or more Torrs It is necessary to hold the fluorine system INTAHAROGEN gas concentration of F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF5, and IF7 grade to 230 or less Torrs, and to perform it.

[0009] (b) when using CF4 as . plasma cleaning gas CF4, F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF5, a combustion reaction with the fluorine system INTAHAROGEN gas of IF7 grade, Namely, by holding CF4 partial pressure of gas exhausted from the dry pump to 400 or less Torrs in consideration of the risk of explosion, when CF4 is 400 or more Torrs It is necessary to hold the fluorine system INTAHAROGEN partial pressure of gas of F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF5, and IF7 grade to 300 or less Torrs, and to perform it.

[0010] (c) When using SF6 as . plasma cleaning gas, you may mix with the fluorine system INTAHAROGEN gas of F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF5, and IF7 grade at a rate of arbitration.

[0011] (d) When mixing and passing the fluorine system INTAHAROGEN gas of F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF5, and IF7 grade to . reactor, it is desirable to hold and clean these partial pressure of gas to 10 or less Torr of reactor internal pressure in consideration of corrosive [ of the equipment ingredient in the inside of the plasma ].

[0012] Moreover, what is necessary is just to clean the gas which cleans an exhaust air system on condition that arbitration in consideration of the corrosion resistance of an equipment ingredient etc. in the approach of \*\*. however, \*\* and \*\* -- as for the fluorine system INTAHAROGEN gas of F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF5, and IF7 grade, also in which approach, it is desirable to hold less than [ 30vol% ] in consideration of generation of heat of reaction time with a yellowish-white color deposit.

[0013] Next, the temperature conditions at the time of cleaning are described. In this invention, as for the end of yellowish-white color powder it becomes a candidate for cleaning, and the quality of a blue rough filmy material, deposition parts differ, respectively. It mainly deposits in the duct of a dry stage after pumping, and the quality of a blue rough filmy material is mainly deposited even on a dry pump entry from a reactor outlet the end of yellowish-white color powder. Since a yellowish-white color powder object has large surface area, it reacts promptly from a room temperature with the fluorine system INTAHAROGEN gas of F2 or CIF, CIF3, CIF5, BrF, BrF3, BrF5, IF3 and IF5, and IF7 grade. Although the quality of a blue rough filmy material reacts promptly like a yellowish-white color powder object, F2, CIF3, and IF7 have a comparatively slow removal rate. Therefore, when using F2, CIF3, and IF7, it is desirable for it to be necessary to carry out heating incubation of the deposition part of the quality of a blue rough filmy material, and to hold at 60 degrees C or more. Moreover, when it takes corrosive [ of a metallic material ] into consideration, cleaning below 200 degrees C is desirable.

[0014]

[Example] Hereafter, this invention is not limited by this example although an example explains this invention concretely.

[0015] Heat CVD (mixed-gas flow rate 20SLM, degrees C [ 550 ], 760Torr, 12 hours) was performed by having used example of reference 1WF6, and H2 as the raw material, and actuation which carries out plasma cleaning (SF6 flow rate: 1SLM, O2 flow-rate:0.5SLM, system internal pressure 10Torr, 2 hours) of the W deposited in exhaust air system piping of the equipment which manufactures the sputtering target of a tungsten to SF6 by O2 mixed gas was performed a total of 6 times. Then, this equipment was

disassembled and the interior of a reactor and the piping section were observed. When the schematic diagram of equipment and exhaust air Rhine having shown the result by drawing 1 explained, although most reactor 1 interior was able to be cleaned, the quality of a blue rough filmy material had deposited it on from a reactor outlet before dry pump 2 entry. Moreover, in the jet pipe 3 of a before [ from dry pump 2 outlet / offgas treatment equipment ], the yellowish-white color powder object had accumulated so much. The deposit in these exhaust air system was extracted, and it analyzed with elemental analysis and an X-ray diffraction method. The yellowish-white color powder object used WO<sub>3</sub>, and WO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O as the principal component, and although, as for the quality of a blue rough filmy material, W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were detected by the X diffraction, in elemental analysis, the mole ratio was the becoming presentation W:O:F=1:1.8:3.

[0016] Heat CVD (mixed-gas flow rate 20SLM, degrees C [ 550 ], 760Torr, 12 hours) was performed by having used example of reference 2WF6, and SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> as the raw material, and actuation which carries out plasma cleaning (SF<sub>6</sub> flow rate: 1SLM, O<sub>2</sub> flow-rate:0.5SLM, system internal pressure 10Torr, 2 hours) of the tungsten silicide deposited in exhaust air system piping of the equipment which manufactures tungsten silicide powder to SF<sub>6</sub> by O<sub>2</sub> mixed gas was performed a total of 6 times. Then, this equipment was disassembled and the interior of a reactor and the piping section were observed. Consequently, although most interior of a reactor was able to be cleaned, the quality of a blue rough filmy material had accumulated on from a reactor outlet before a dry pump entry. Moreover, in the duct of a before [ from a dry pump outlet / offgas treatment equipment ], the yellowish-white color powder object had accumulated so much. The deposit in these exhaust air system was extracted, and it analyzed with elemental analysis and an X-ray diffraction method. The yellowish-white color powder object used WO<sub>3</sub>, and WO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O as the principal component, and although, as for the quality of a blue rough filmy material, W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were detected by the X diffraction, in elemental analysis, the mole ratio was the becoming presentation W:O:F:Si=1:1.8:3:0.4.

[0017] example of reference 3WF6, and H<sub>2</sub> -- a raw material -- carrying out -- Heat CVD (a mixed-gas flow rate -- 20 SLM) W deposited in exhaust air system piping of the equipment which performs 550 degrees C, 760Torr, and 12 hours, and manufactures the sputtering target of a tungsten Actuation which carries out plasma cleaning (C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> flow rate: 1SLM, O<sub>2</sub> flow-rate:0.5SLM, system internal pressure 10Torr, 2 hours) to C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> by O<sub>2</sub> mixed gas was performed a total of 6 times. Then, this equipment was disassembled and the interior of a reactor and the piping section were observed. Consequently, although most interior of a reactor was able to be cleaned, the quality of a blue rough filmy material had accumulated on from a reactor outlet before a dry pump entry. Moreover, in the duct of a before [ from a dry pump outlet / offgas treatment equipment ], the yellowish-white color powder object had accumulated so much. The deposit in these exhaust air system was extracted, and it analyzed with elemental analysis and an X-ray diffraction method. The yellowish-white color powder object used WO<sub>3</sub> and WO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>O as the principal component, a mole ratio is the becoming presentation W:O:F=1:1.8:3, and, as for the quality of a blue rough filmy material, only W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were identified by the X diffraction.

[0018] Heat CVD (mixed-gas flow rate 20SLM, degrees C [ 550 ], 760Torr, 12 hours) was performed by having used example of reference 4WF6, and H<sub>2</sub> as the raw material, and actuation which carries out plasma cleaning (CF<sub>4</sub> flow rate: 1SLM, O<sub>2</sub> flow-rate:0.5SLM, system internal pressure 10Torr, 2 hours) of the W deposited in exhaust air system piping of the equipment which manufactures the sputtering target of a tungsten to CF<sub>4</sub> by O<sub>2</sub> mixed gas was performed a total of 6 times. Then, this equipment was disassembled and the interior of a reactor and the piping section were observed. Consequently, although most interior of a reactor was able to be cleaned, the quality of a blue rough filmy material had accumulated on from a reactor outlet before a dry pump entry. Moreover, in the duct of a before [ from a dry pump outlet / offgas treatment equipment ], the yellowish-white color powder object had accumulated so much. The deposit in these exhaust air system was extracted, and it analyzed with elemental analysis and an X-ray diffraction method. The yellowish-white color powder object used WO<sub>3</sub>, and WO<sub>3</sub> and H<sub>2</sub>O as the principal component, a mole ratio is the becoming presentation W:O:F=1:1.8:3, and, as for the quality of a blue rough filmy material, only W<sub>2</sub>O<sub>5</sub> were identified by the X diffraction.

[0019] examples 1-20, example of comparison 1-6WF6, and H<sub>2</sub> -- a raw material -- carrying out -- Heat CVD (a mixed-gas flow rate -- 20 SLM) W deposited in exhaust air system piping of the equipment which performs 550 degrees C, 760Torr, and 12 hours, and manufactures the sputtering target of a tungsten While carrying out plasma cleaning (CF<sub>4</sub> flow rate: 1SLM, O<sub>2</sub> flow-rate:0.5SLM, system internal pressure 10Torr, 1 hour) to C<sub>2</sub>F<sub>6</sub> by O<sub>2</sub> mixed gas, into the exhaust pipe arrangement, the actuation which

circulates the gas of F2 and CIF3 grade shown in Table 1 and Table 2 was repeated, and was performed a total of 6 times. Then, this equipment was disassembled and the interior of a reactor and the piping section were observed. The result was shown in Table 1 and Table 2.

[0020]

[Table 1]

	フッ化物ガス流通条件とクリーニング後の系内の観察結果									
	使用ガス	流通時間 (Hr)	温 度 (vol%)	流 量 (SLM)	青色粗膜状物質堆積部			黄白色粉体堆積部		
					温度(°C)	系内圧力 (Torr)	観察結果	温度(°C)	系内圧力 (Torr)	観察結果
比較例1	F2	1	1	1	20	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
比較例2			1	1	40	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
実施例1			1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例2			1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
比較例3	CIF3	1	1	1	20	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
比較例4			1	1	40	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
実施例3			1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例4			1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例5	IF5	1	1	1	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例6			1	1	40	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例7			1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例8			1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
比較例5	IF7	1	1	1	20	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
比較例6			1	1	40	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
実施例9			1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例10			1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去

[0021]

[Table 2]

	フッ化物ガス流通条件とクリーニング後の系内の観察結果									
	使用ガス	流通時間 (Hr)	温 度 (vol%)	流 量 (SLM)	青色粗膜状物質堆積部			黄白色粉体堆積部		
					温度(°C)	系内圧力 (Torr)	観察結果	温度(°C)	系内圧力 (Torr)	観察結果
実施例11	BrF3	1	1	1	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例12			1	1	40	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例13			1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例14			1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例15	BrF5	1	1	1	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例16			1	1	40	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例17			1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例18			1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例19	CIF3	1	2	2	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例20		2	1	1	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去

[0022] CF4 and O2 mixed gas were used as example 21 plasma cleaning gas, and after circulating CIF3 in piping to coincide on the same conditions as an example 19, under the interior of equipment and piping was observed. Blue rough film-like deposit and yellow fine particles were also cleaned completely.

[0023] SF6 and O2 mixed gas were used as example 22 plasma cleaning gas, and after circulating CIF3 in piping to coincide on the same conditions as an example 19, under the interior of equipment and piping was observed. Blue rough film-like deposit and yellow fine particles were also able to be cleaned completely.

[0024] After performing membrane formation and plasma cleaning inside a reactor on the same conditions as the example 3 of example 23 reference, when CIF3 gas was circulated on the same conditions as an example 19 from the reactor entry gas inlet of equipment, blue rough film-like deposit and yellow fine particles were also able to be cleaned completely.

[0025]

[Effect of the Invention] It made it possible to remove easily and completely the unnecessary tungstic-acid ghost deposited in the exhaust air system of membrane formation equipments, such as a tungsten, by the approach of this invention.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-249975

(43)公開日 平成9年(1997)9月22日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 23 C 16/44			C 23 C 16/44	J
H 01 L 21/304	3 4 1		H 01 L 21/304	3 4 1 Z
// C 09 K 13/08			C 09 K 13/08	
H 01 L 21/205			H 01 L 21/205	

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全5頁)

(21)出願番号	特願平8-59652	(71)出願人	000002200 セントラル硝子株式会社 山口県宇部市大字沖宇部5253番地
(22)出願日	平成8年(1996)3月15日	(72)発明者	毛利 勇 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
		(72)発明者	田村 哲也 山口県宇部市大字沖宇部5253番地 セントラル硝子株式会社化学研究所内
		(74)代理人	弁理士 坂本 栄一

(54)【発明の名称】 タングステン及びタングステン化合物成膜装置のガスクリーニング方法

(57)【要約】

【課題】タングステンやタングステン化合物の成膜装置において、堆積する不要なタングステン酸化物のクリーニング除去方法を提供する。

【解決手段】C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスでプラズマクリーニングすると同時にまたはその後に、F<sub>2</sub>またはフッ素系インタハロゲンガス(C<sub>1</sub>F<sub>4</sub>、C<sub>1</sub>F<sub>3</sub>、BrF<sub>3</sub>、BrF<sub>5</sub>、BrF<sub>7</sub>、IF<sub>3</sub>、IF<sub>5</sub>等)を接触反応させる。

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 反応器内部に堆積したタンクス滕もしくはタンクス滕化合物をC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスでプラズマクリーニングすると同時に排気系内に堆積したタンクス滕酸化物とF<sub>2</sub>またはフッ素系インタハロゲンガスとを接触反応させることを特徴とするガスクリーニング方法。

【請求項2】 反応器内部に堆積したタンクス滕もしくはタンクス滕化合物をC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスでプラズマクリーニングした後、排気系内に堆積したタンクス滕酸化物とF<sub>2</sub>またはフッ素系インタハロゲンガスとを接触反応させることを特徴とするガスクリーニング方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、WF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>、SiH<sub>4</sub>、SiH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>等のシラン系ガス、CH<sub>4</sub>等を用いてWやWSi、WC等のW化合物を成膜する装置において、反応器内部に堆積したこれらの物質をC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>混合ガスでプラズマガスクリーニングすると同時に生成してくるWもしくはSiの酸化物をF<sub>2</sub>またはClF、ClF<sub>3</sub>、ClF<sub>5</sub>、BrF<sub>3</sub>、BrF<sub>5</sub>、BrF<sub>7</sub>、IF<sub>3</sub>、IF<sub>5</sub>、IF<sub>7</sub>等のフッ素系インタハロゲンガスを用いてクリーニングすることにより該装置に堆積する不要な堆積物を完全にクリーニングする方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術および発明が解決しようとする課題】W及びその化合物は、超硬材料、半導体等の配線材料等として広範に使用されている。これらW系の膜、ウイスカ、粉体を堆積させる場合は、WF<sub>6</sub>を用いたCVD法やスパッタリング法で行われる。ところが、これらの方法で合成を行った場合、反応器壁や基板を保持する治具等にも不要なW系化合物が堆積する。これらの不要な物質の堆積量が増加してくるとパーティクルの発生や異常反応の原因となるため、隨時これらを除去しなければならない。これらの不要な堆積物を除去するために、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>等とO<sub>2</sub>混合ガスをプラズマ中で活性化させてクリーニングするプラズマクリーニング法が広範に行われている。この方法において、O<sub>2</sub>を混合するのはC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>をプラズマ中で解離させたときに、CやS系の固体状の物質が副次的に生成するのを抑制するためである。

【0003】ところが、これまで知られていなかったが、このプラズマクリーニング法で長期間クリーニングを続けると排気系の配管内やドライポンプ内、ダクト内に黄白色粉体や青色粗膜状の不要物質が更に2次的に生成してくるという問題があった。そのため、反応器内部をプラズマクリーニングしても排気系の2次副生物を取

り除くために一旦製造プロセスを停止し、配管の解体を行い洗浄する必要があった。

【0004】以上のように、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>等のフッ化物と酸素の混合系で反応器内部をプラズマクリーニングする機構を備えた装置においては、2次的副生成物であるこれらの不要物質を除去する方法が望まれていた。また、堆積箇所は反応器外部であるためプラズマを使用することはできない。従って、プラズマレスでクリーニングする必要がある。

## 【0005】

【課題を解決するための具体的手段】本発明者らは鋭意検討の結果、排気系に堆積する黄白色粉体や青色粗膜状物質が、WO<sub>3</sub>もしくはその1水和物、W<sub>2</sub>O<sub>5</sub>もしくは非化学量論的組成からなる酸化タンクス滕もしくは非化学量的組成からなる酸化フッ化タンクス滕等を含有する混合物、であることを見出し、反応器内に堆積した不要物質をC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>等のフッ化物と酸素の混合ガスでクリーニングし、排気系に堆積する不要な2次副生成物をF<sub>2</sub>またはClF、ClF<sub>3</sub>、ClF<sub>5</sub>、BrF<sub>3</sub>、BrF<sub>5</sub>、BrF<sub>7</sub>、IF<sub>3</sub>、IF<sub>5</sub>、IF<sub>7</sub>等のフッ素系インタハロゲンガスでクリーニングする方法を見いだしたものである。

【0006】すなわち本発明は、反応器内部に堆積したタンクス滕もしくはタンクス滕化合物をC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>、CF<sub>4</sub>とO<sub>2</sub>、SF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスでプラズマクリーニングすると同時に排気系内に堆積したタンクス滕酸化物等とF<sub>2</sub>またはフッ素系インタハロゲンガスとを接触反応させることを特徴とするガスクリーニング方法を提供するものである。

【0007】本発明において、F<sub>2</sub>またはClF、ClF<sub>3</sub>、ClF<sub>5</sub>、BrF<sub>3</sub>、BrF<sub>5</sub>、BrF<sub>7</sub>、IF<sub>3</sub>、IF<sub>5</sub>、IF<sub>7</sub>等のフッ素系インタハロゲンガスの使用法は、①C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスで反応器内部をプラズマクリーニングしながら、排気系に流通させる方法、②C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>の混合ガスで反応器内部をプラズマクリーニングした後、流通させる方法、の何れを選択しても良い。

【0008】さらに、①の方法においては、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>、CF<sub>4</sub>、SF<sub>6</sub>のガス種により処理条件が異なり、(a). プラズマクリーニングガスとしてC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>を用いる場合は、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>とF<sub>2</sub>またはClF、ClF<sub>3</sub>、ClF<sub>5</sub>、BrF<sub>3</sub>、BrF<sub>5</sub>、BrF<sub>7</sub>、IF<sub>3</sub>、IF<sub>5</sub>、IF<sub>7</sub>等のフッ素系インタハロゲンガスとの燃焼反応、すなわち爆発の危険を考慮し、ドライポンプから排気されたC<sub>2</sub>F<sub>6</sub>ガスの分圧を200 Torr以下に保持しておくか、C<sub>2</sub>F<sub>6</sub>が200 Torr以上の場合は、F<sub>2</sub>またはClF、ClF<sub>3</sub>、ClF<sub>5</sub>、BrF<sub>3</sub>、BrF<sub>5</sub>、BrF<sub>7</sub>、IF<sub>3</sub>、IF<sub>5</sub>、IF<sub>7</sub>等のフッ素系インタハロゲンガス濃度を230 Torr以下に保持して行う必要がある。

【0009】(b). プラズマクリーニングガスとしてCF

用いる場合は、 $\text{CF}_4$ と $\text{F}_2$ または $\text{ClF}_3$ 、 $\text{ClF}_4$ 、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{BrF}_4$ 、 $\text{IF}_3$ 、 $\text{IF}_4$ 、 $\text{IF}_5$ 等のフッ素系インタハロゲンガスとの燃焼反応、すなわち爆発の危険を考慮し、ドライポンプから排気された $\text{CF}_4$ ガス分圧を400 Torr 以下に保持しておくか、 $\text{CF}_4$ が400 Torr 以上の場合、 $\text{F}_2$ または $\text{ClF}_3$ 、 $\text{ClF}_4$ 、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{BrF}_4$ 、 $\text{IF}_3$ 、 $\text{IF}_4$ 、 $\text{IF}_5$ 等のフッ素系インタハロゲンガス分圧を300 Torr 以下に保持して行う必要がある。

【0010】(c) プラズマクリーニングガスとして $\text{SF}_6$ を用いる場合は、任意の割合で $\text{F}_2$ または $\text{ClF}_3$ 、 $\text{ClF}_4$ 、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{BrF}_4$ 、 $\text{IF}_3$ 、 $\text{IF}_4$ 、 $\text{IF}_5$ 等のフッ素系インタハロゲンガスと混合しても良い。

【0011】(d) 反応器に、 $\text{F}_2$ または $\text{ClF}_3$ 、 $\text{ClF}_4$ 、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{BrF}_4$ 、 $\text{IF}_3$ 、 $\text{IF}_4$ 、 $\text{IF}_5$ 等のフッ素系インタハロゲンガスを混合して流す場合は、プラズマ中の装置材料の腐蝕性を考慮し、これらのガス分圧を反応器内部圧力10 Torr 以下に保持してクリーニングすることが好ましい。

【0012】また、②の方法においては、排気系をクリーニングするガスは、装置材料の耐蝕性等を考慮して任意の条件でクリーニングすればよい。ただし、①、②何れの方法においても、 $\text{F}_2$ または $\text{ClF}_3$ 、 $\text{ClF}_4$ 、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{BrF}_4$ 、 $\text{IF}_3$ 、 $\text{IF}_4$ 、 $\text{IF}_5$ 等のフッ素系インタハロゲンガスは、黄白色堆積物との反応時の発熱を考慮して、30 vol%以下に保持することが好ましい。

【0013】次に、クリーニングを行う際の温度条件について述べる。本発明において、クリーニング対象となる黄白色粉末と青色粗膜状物質は、それぞれ堆積箇所が異なる。黄白色粉末は、主にドライポンプ後段のダクト内に堆積し、青色粗膜状物質は、反応器出口からドライポンプ入り口までに主に堆積する。黄白色粉末は、表面積が大きいため室温から $\text{F}_2$ または $\text{ClF}_3$ 、 $\text{ClF}_4$ 、 $\text{BrF}_3$ 、 $\text{BrF}_4$ 、 $\text{IF}_3$ 、 $\text{IF}_4$ 、 $\text{IF}_5$ 等のフッ素系インタハロゲンガスと速やかに反応する。青色粗膜状物質は、黄白色粉末と同様に速やかに反応するが、 $\text{F}_2$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{IF}_5$ とは、除去速度が比較的遅い。従って、 $\text{F}_2$ 、 $\text{ClF}_3$ 、 $\text{IF}_5$ を使用する場合は、青色粗膜状物質の堆積箇所を加熱保温しておく必要があり、60°C以上に保持することが好ましい。また、金属材料の腐蝕性を考慮すると200°C以下でクリーニングすることが好ましい。

【0014】

【実施例】以下、本発明を実施例により具体的に説明するが、本発明はかかる実施例により限定されるものではない。

【0015】参考例1

$\text{WF}_6$ と $\text{H}_2$ を原料として熱CVD（混合ガス流量20 SLM、550°C、760 Torr、12時間）を行い、タンクステンのスパッタリングターゲットを製造する装置の排気系配管内に堆積したWを、 $\text{SF}_6$ と $\text{O}_2$ 混合ガスでプラズマクリーニング（ $\text{SF}_6$ 流量：1 SLM、 $\text{O}_2$ 流量：0.5 SLM、系内圧力10 Torr、2時間）する操作を計6回行った。その後、該装置を解体して反応器内部及び配管部を観察した。その結果を図1で示した装置・排気ラインの概略図で説明すると、反応器1内部は、ほとんどクリーニングできていたが、反応器出口からドライポンプ2入り口までの間には、青色粗膜状物質が堆積していた。また、ドライポンプ2出口から排ガス処理装置までの間の排気ダクト3内には、黄白色粉体が多量に堆積していた。これらの排気系内堆積物を採取し、元素分析及びX線回折法により分析を行った。黄白色粉体は、 $\text{WO}_3$ と $\text{WO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主成分とし、青色粗膜状物質は、X線回折では $\text{W}_2\text{O}_3$ が検出されたが、元素分析においてはモル比が、W:O:F=1:1.8:3なる組成であった。

【0016】参考例2

$\text{WF}_6$ と $\text{SiH}_4$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$ を原料として熱CVD（混合ガス流量20 SLM、550°C、760 Torr、12時間）を行い、タンクステンシリサイド粉末を製造する装置の排気系配管内に堆積したタンクステンシリサイドを、 $\text{SF}_6$ と $\text{O}_2$ 混合ガスでプラズマクリーニング（ $\text{SF}_6$ 流量：1 SLM、 $\text{O}_2$ 流量：0.5 SLM、系内圧力10 Torr、2時間）する操作を計6回行った。その後、該装置を解体して反応器内部及び配管部を観察した。その結果、反応器内部はほとんどクリーニングできていたが、反応器出口からドライポンプ入り口までの間には、青色粗膜状物質が堆積していた。また、ドライポンプ出口から排ガス処理装置までの間のダクト内には、黄白色粉体が多量に堆積していた。これらの排気系内堆積物を採取し、元素分析及びX線回折法により分析を行った。黄白色粉体は、 $\text{WO}_3$ と $\text{WO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ を主成分とし、青色粗膜状物質は、X線回折では $\text{W}_2\text{O}_3$ が検出されたが、元素分析においてはモル比が、W:O:Si=1:1.8:3:0.4なる組成であった。

【0017】参考例3

$\text{WF}_6$ と $\text{H}_2$ を原料として熱CVD（混合ガス流量20 SLM、550°C、760 Torr、12時間）を行い、タンクステンのスパッタリングターゲットを製造する装置の排気系配管内に堆積したWを、 $\text{C}_2\text{F}_6$ と $\text{O}_2$ 混合ガスでプラズマクリーニング（ $\text{C}_2\text{F}_6$ 流量：1 SLM、 $\text{O}_2$ 流量：0.5 SLM、系内圧力10 Torr、2時間）する操作を計6回行った。その後、該装置を解体して反応器内部及び配管部を観察した。その結果、反応器内部はほとんどクリーニングできていたが、反応器出口からドライポンプ入り口までの間には、青色粗膜状物質が堆積していた。また、ドライポンプ出口から排ガス処

理装置までの間のダクト内には、黄白色粉体が多量に堆積していた。これらの排気系内堆積物を採取し、元素分析及びX線回折法により分析を行った。黄白色粉体は、WO<sub>3</sub>とWO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>Oを主成分とし、青色粗膜状物質は、モル比がW:O:F=1:1.8:3なる組成であり、X線回折ではWO<sub>3</sub>のみ同定された。

## 【0018】参考例4

WF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>を原料として熱CVD（混合ガス流量20 SLM、550°C、760 Torr、12時間）を行い、タンクスチレンのスパッタリングターゲットを製造する装置の排気系配管内に堆積したWを、CF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>混合ガスでプラズマクリーニング（CF<sub>6</sub>流量：1 SLM、O<sub>2</sub>流量：0.5 SLM、系内圧力10 Torr、2時間）する操作を計6回行った。その後、該装置を解体して反応器内部及び配管部を観察した。その結果、反応器内部はほとんどクリーニングできていたが、反応器出口からドライポンプ入り口までの間には、青色粗膜状物質が堆積していた。また、ドライポンプ出口から排ガス処理装置までの間のダクト内には、黄白色粉体が多量に堆積して＊

\*いた。これらの排気系内堆積物を採取し、元素分析及びX線回折法により分析を行った。黄白色粉体は、WO<sub>3</sub>とWO<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>Oを主成分とし、青色粗膜状物質は、モル比がW:O:F=1:1.8:3なる組成であり、X線回折ではWO<sub>3</sub>のみ同定された。

## 【0019】実施例1～20、比較例1～6

WF<sub>6</sub>とH<sub>2</sub>を原料として熱CVD（混合ガス流量20 SLM、550°C、760 Torr、12時間）を行い、タンクスチレンのスパッタリングターゲットを製造する装置の排気系配管内に堆積したWを、CF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>混合ガスでプラズマクリーニング（CF<sub>6</sub>流量：1 SLM、O<sub>2</sub>流量：0.5 SLM、系内圧力10 Torr、1時間）すると同時に排気配管中に、表1、表2に示したF<sub>2</sub>、ClF<sub>3</sub>等のガスを流通する操作を繰り返し計6回行った。その後、該装置を解体して反応器内部及び配管部を観察した。その結果を表1、表2に示した。

## 【0020】

【表1】

使用ガス	流通時間 (Hr)	温度 (volt)	流量 (SLM)	青色粗膜状物質堆積部			黄白色粉体堆積部		
				温度 (°C)	系内圧力 (Torr)	観察結果	温度 (°C)	系内圧力 (Torr)	観察結果
比較例1	F <sub>2</sub>	1	1	20	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
比較例2		1	1	40	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
実施例1		1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例2		1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
比較例3	ClF <sub>3</sub>	1	1	20	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
比較例4		1	1	40	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
実施例3		1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例4		1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例5	IF5	1	1	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例6		1	1	40	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例7		1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例8		1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
比較例5	IF7	1	1	20	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
比較例6		1	1	40	10	青色薄膜付着	20	760	完全にガス化除去
実施例9		1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例10		1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去

【表2】

	フッ化物ガス流通条件とクリーニング後の系内の観察結果									
	使用ガス	流通時間 (Hr)	温 度 (vol%)	流 量 (SLM)	青色粗膜状物質堆積部			黄白色粉体堆積部		
					温度(°C)	系内圧力(Torr)	観察結果	温度(°C)	系内圧力(Torr)	観察結果
実施例11	B r F3	1	1	1	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例12			1	1	40	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例13			1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例14			1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例15	B r F5	1	1	1	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例16			1	1	40	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例17			1	1	60	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例18			1	1	100	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例19	C I F3	1	2	2	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去
実施例20		2	1	1	20	10	完全にガス化除去	20	760	完全にガス化除去

## 【0022】実施例21

プラズマクリーニングガスとしてCF<sub>3</sub>とO<sub>2</sub>混合ガスを使用し、実施例19と同様の条件でC1F<sub>3</sub>を同時に配管中に流通させたのち装置内部及び配管中を観察した。青色粗膜状堆積物も黄色粉体も完全にクリーニングされていた。

## 【0023】実施例22

プラズマクリーニングガスとしてSF<sub>6</sub>とO<sub>2</sub>混合ガスを使用し、実施例19と同様の条件でC1F<sub>3</sub>を同時に配管中に流通させたのち装置内部及び配管中を観察した。青色粗膜状堆積物も黄色粉体も完全にクリーニングできていた。

## 【0024】実施例23

参考例3と同様の条件で成膜及び反応器内部のプラズマクリーニングを行った後、装置の反応器入り口ガス導入\*

\* □からC1F<sub>3</sub>ガスを実施例19と同様の条件で流通させたところ青色粗膜状堆積物も黄色粉体も完全にクリーニングできていた。

## 【0025】

【発明の効果】本発明の方法により、タンゲステン等の成膜装置の排気系内に堆積した不要なタンゲステン酸化物等を容易かつ完全に除去することを可能にした。

## 【図面の簡単な説明】

【図1】タンゲステン成膜装置・排気ラインの概略図を示したものである。

## 【符号の説明】

1. 反応器
2. ドライポンプ
3. 排気ダクト

【図1】

